

PAT-NO: JP401167389A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01167389 A

TITLE: POLYURETHANE ADHESIVE COMPOSITION

PUBN-DATE: July 3, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUGIMORI, MASARU

KUNISHIGE, TADAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUNSTAR GIKEN KK

N/A

APPL-NO: JP62326393

APPL-DATE: December 23, 1987

INT-CL (IPC): C09J003/16, C08G018/79

US-CL-CURRENT: 521/902

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition developing initial adhesion at room temperature, especially being suitable for steel plate and PVC lamination, by using a polyester resin solution as a major component and a polyether urethane prepolymer as a curing agent.

CONSTITUTION: The subject composition is composed of (A) a solution, in a solvent, of polyester urethane rubber resulting from the reaction of a saturated polyester resin bearing hydroxyl end groups with a diisocyanate as a major component, and (B) at least one selected from the group consisting of

polyether urethane prepolymer, polyester urethane prepolymer, polyether, polyester mixed urethane prepolymer, and a mixed urethane prepolymer containing polyether urethane prepolymer and polyester urethane prepolymer.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-167389

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)7月3日
 C 09 J 3/16 J F F 7038-4J
 // C 08 G 18/79 N F P 7602-4J
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 ポリウレタン接着剤組成物

⑯特 願 昭62-326393

⑰出 願 昭62(1987)12月23日

⑱発 明 者 杉 森 優 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ⑲発 明 者 国 重 忠 男 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ⑳出 願 人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号
 社
 ㉑代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 末端ヒドロキシル基を有する飽和ポリエステル樹脂または該ポリエステル樹脂にジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリエステルウレタンゴムの溶剤溶液を主剤とし、硬化剤として下記(a)～(d)の群から選ばれる1種または2種以上を用いたことを特徴とするポリウレタン接着剤組成物。

(a) ポリエーテルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエーテルウレタンプレポリマー

(b) ポリエステルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエステルウレタンプレポリマー

(c) ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの混合ポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO

基を有するポリエーテル・ポリエステル混合ウレタンプレポリマー

(d) ポリエーテルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエーテルウレタンプレポリマーと、ポリエステルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエステルウレタンプレポリマーとの混合ウレタンプレポリマー

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリウレタン接着剤組成物、更に詳しくは、特定のポリエステル樹脂またはポリエステルウレタンゴムの主剤と、ポリエーテルもしくはポリエステル系ウレタンプレポリマーの硬化剤とから成る二液型の、特に鋼板とポリ塩化ビニルラミネーションの貼合せに有用な接着剤組成物で、常温下で優れた初期粘着力を発揮するポリウレタン接着剤組成物に関する。

従来技術と発明の解決すべき問題点

鋼板にポリ塩化ビニルのシートもしくはフィルムを貼合せるのに用いる接着剤として、たとえば末端ヒドロキシル基を有する飽和ポリエステル樹脂にジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリエステルウレタンゴムの溶剤溶液を主剤とし、硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いた二液型のウレタン系接着剤が知られている。しかし、この接着剤は常温での初期粘着性がなく、そのため80～140℃の加熱による再活性にて粘着性を発現せしめている。従つて、かなり高温の熱源がどうしても必要であり、またそのための設備も必要となつてくる。

そこで本発明者らは、かかる二液型ウレタン系接着剤の常温下での初期粘着力を発現せしめるため鋭意検討を進めたところ、硬化剤としてポリエーテルもしくはポリエステル系ウレタンプレポリマーを使用すれば、主剤と硬化剤の混合、塗布後に室温にて15～90分にわたつて粘着が発生し、また好ましくは40～50℃にて溶剤を強制的に乾燥した場合、乾燥直後より約60分にわたつ

ルポリオールとの混合ポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエーテル・ポリエステル混合ウレタンプレポリマー

(d)ポリエーテルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエーテルウレタンプレポリマーと、ポリエステルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエステルウレタンプレポリマーとの混合ウレタンプレポリマー

の群から選ばれる1種または2種以上を用いたことを特徴とするポリウレタン接着剤組成物を提供するものである。

本発明において主剤成分として使用しうる末端ヒドロキシル基を有する飽和ポリエステル樹脂は、多塩基酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、二塩化リノレイン酸、マレイン酸、アゼライン酸、セバシン酸など)と多価ヒドロキシル化合物(エチレングリコ

ル、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどを縮合反応することにより得られる。

発明の構成と効果

すなわち、本発明は、末端ヒドロキシル基を有する飽和ポリエステル樹脂または該ポリエステル樹脂にジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリエステルウレタンゴムの溶剤溶液を主剤とし、硬化剤として

(a)ポリエーテルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエーテルウレタンプレポリマー

(b)ポリエステルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させた末端NCO基を有するポリエステルウレタンプレポリマー

(c)ポリエーテルポリオールおよびポリエス

また、この飽和ポリエステル樹脂に代えて使用しうるポリエステルウレタンゴムとは、分子鎖中にウレタン結合を有するエラストマーであり、上記飽和ポリエステル樹脂に対して、その末端ヒドロキシル基の活性水素基の一部にジイソシアネート化合物(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)を反応させて得られる、両末端にヒドロキシル基を有する常温固形の分子量10000～50000で結晶性が高い線状高分子であつて、特に分子量30000～40000で100%モジュラスが5

て粘着が見られ、その間に鋼板とポリ塩化ビニルラミネーションの貼合せが可能となること、そして貼合せ後室温放置によつて、特に硬化触媒を用いなくとも、1日後には主剤と硬化剤の反応が進み通常の二液加熱反応型と同水準の高弾性強度、高熱時強度等を有する接着状態に至ることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

・0～80 kg/cm²の高モジュラスを有するポリエステルウレタンゴムが好ましい。

かかる主剤成分である飽和ポリエステル樹脂またはポリエステルウレタンゴムは、適当な有機溶剤、例えばエステル系（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、ケトン系（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトンなど）、芳香族系（トルエン、キシレン、ベンゼンなど）、塩素系（トリクレン、塩化メチレンなど）等に溶解せしめた溶液（通常1～30%）で使用に供する。この主剤成分には必要に応じて、塩素化ゴム（樹脂）、接着付与剤（ロジン樹脂もしくはロジン誘導体、石油樹脂、テルペン樹脂など）、ポリオール成分（ポリアルキレンエーテルポリオールなど）等を添加することもできる。

本発明において硬化剤として使用しうるウレタンプレポリマーは、各種のポリオール成分と過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させることにより得られる、末端NCO基を有するプレポリマーであつて、下記の4つの群(a)～(d)に分類され

オキシアルキレンエーテルポリオールは分子量300～7000、1分子中のヒドロキシ基含量2～3個のものが望ましい。これらは所望の物性により種々の分子数および官能基数のものが用いられ、単独でもまた2種以上を併用して用いてもよい。

(b)ポリオール成分としてポリエステルポリオールを用いて得られるポリエステルウレタンプレポリマー。ポリエステルポリオールは、一般に、多塩基酸と多価アルコールとの反応あるいは多価アルコールにε-カプロラクトンなどを開環重合して製造され、末端にヒドロキシ基を有し、分子量300～3000のものが望ましい。その多塩基酸成分としては、フタル酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、二塩化リノレイン酸、マレイン酸、およびそれらのジ低級アルキルエステルなどが挙げられる。多価アルコールとしては前記と同じジオール類、トリオール類のほか、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピ

る。

(a)ポリオール成分としてポリエーテルポリオールを用いて得られるポリエーテルウレタンプレポリマー。ポリエーテルポリオール、すなわちポリオキシアルキレンエーテルポリオールは、活性水素2個以上を有する低分子量活性水素化合物の1種または2種以上の存在下にプロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドを開環重合させて得られるランダムまたはブロック共重合体のポリオキシエチレン-プロピレンポリオールおよびテトラヒドロフランの開環重合によつて得られるポリオキシテトラメチレングリコールであつて、1分子中に2～3個のヒドロキシ基を有する。低分子量活性水素化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオールなどのトリオール類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどのアミン類がある。このポリ

レングリコールなども含まれる。

(c)ポリオール成分としてポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールを併用して得られるポリエーテル・ポリエステル混合ウレタンプレポリマー。この場合の両ポリオールの比率は任意に選定すればよい。

(d)上記(a)のポリエーテルウレタンプレポリマーと(b)のポリエステルウレタンプレポリマーの混合物。混合比率は任意に選定すればよい。

上記ポリオール成分と反応させるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート類、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類、およびこれらの混合物が挙

げられる。とくに好ましいポリイソシアネート化合物は芳香族ポリイソシアネート類であつて、例えばTDI、MDIなどが好適に用いられる。

上記ポリオール成分とポリイソシアネート化合物を、ポリオール成分のヒドロキシル基に対しポリイソシアネート化合物の活性NCO基が1以上となるように反応させて所望のウレタンプレポリマーを得る。例えば、両成分の割合を、 $1.3 \leq \text{NCO/OH} \leq 10$ の割合にて、70～100℃で数時間反応させる。この反応に際して、通常の触媒、可塑剤および溶剤を用いることができる。得られるウレタンプレポリマーは活性NCO基が0.5～15%の範囲となるように調整し、この範囲内で所望の物性、用途に応じて最も好ましい含量を選択する。

本発明に係るポリウレタン接着剤組成物は、上述の末端ヒドロキシル基を有する主剤成分と、末端NCO基を有する硬化剤から成り、その配合比率は通常、NCO/OHが1～10、好ましくは2～5となるように選定すればよい。この比率が

1未満であると、初期粘着力を有する時間が短くなる傾向にあり、接着剤の被着体への充分なぬれが困難となり、また硬化後の接着性、特に耐熱性が悪くなる。また10を越えると、初期粘着力の発現時間が遅くなり、さらにNCOが過剰になると初期接着性が発現しなくなる傾向にある。また必要に応じて、主剤もしくは硬化剤に、反応促進のための触媒や密着剤、老化防止剤等の添加剤を適量配合してもよい。

本発明組成物を被着体に塗布し、室温で放置すると、15～90分にわたって粘着が発生する。この場合、要すれば緩やかな条件（たとえば40～50℃）で強制乾燥すれば、更に約60分にわたって粘着が見られる。従つて、これら粘着力が発現している間に、他方の被着体を貼合させることができる。そして、その後室温下でほぼ1日経過時点で、主剤と硬化剤の反応が完了し、従来の高温加熱硬化が必要であつた接着剤と比べても、剥離強度や耐熱性等の性能面で何ら遜色のないことが認められる。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1～4

(1)主剤

ポリエステルウレタンゴム（Bayer社製、デスメコール500）20gを塩化メチレン80gに溶解し、これにシラン系密着剤および老化防止剤を加える。

(2)硬化剤

⑥分子量3000のポリプロピレントリオール（三井東圧社製、ポリエーテルMN3050）100gにクルードMDI（住友バイエルウレタン社製）50gを加え、80℃で5時間反応させてポリエーテルウレタンプレポリマー（NCO量7.5%、粘度9000 cps/20℃）を得る。

⑦分子量2000のポリエステルジオール（旭電化工業社製、アデカニューエースF7-67）100gにクルードMDI 50gを加え、80℃で5時間反応させてポリエステルウレタンプレポリマー（NCO量7.5%、粘度2300 $\frac{20^\circ\text{C}}{\text{cps}}$ ）を得る。

⑧上記⑥の分子量3000のポリプロピレントリオール90gおよび上記⑦の分子量2000のポリエステルジオール10gにクルードMDI 50gを加え、80℃で5時間反応させてポリエーテル・ポリエステル混合ウレタンプレポリマー（NCO量7.5%、粘度12000 cps/20℃）を得る。

⑨上記⑥のポリエーテルウレタンプレポリマーと⑦のポリエステルウレタンプレポリマーを10：1の重量比で混合する。

(3)ポリウレタン接着剤

主剤と硬化剤の配合は表1の通りで、使用直前に混合する。

(4)鋼板とポリ塩化ビニルラミネーションの貼合せ

軟質のポリ塩化ビニルフィルムに、たとえば実施例3の接着剤をバーコーターで厚み100μmにて塗布し、50℃で30秒のオーブントイムをとつた後、これをリン酸亜鉛処理鋼板に貼合せ、1.0 kg/cm²の圧力で10秒間圧着した後、室温中で

放置する。放置直後(初期)の段階で既に $0.5 \text{ kg} / 25 \text{ mm}$ の剥離力が発生し、ポリ塩化ビニルフィルムの巻戻しによる剥離は起こらなかった。また、室温で24時間放置後、測定したところ $4.5 \text{ kg} / 25 \text{ mm}$ の剥離接着力があり、80℃の熱時においても $2.0 \text{ kg} / 25 \text{ mm}$ の接着力を保持した。他の実施例接着剤の結果も併せて表1に示す。

表 1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 主 剤 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 硬化剤 ④ | 1 | - | - | - |
| " ⑤ | - | 1 | - | - |
| " ⑥ | - | - | 1 | - |
| " ⑦ | - | - | - | 1 |
| 初期剥離力 ($\text{kg} / 25 \text{ mm}$) | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 |
| 翌日接着力 ($\text{kg} / 25 \text{ mm}$) | 3.5 | 4.7 | 4.5 | 4.0 |
| 熱時接着力 ($\text{kg} / 25 \text{ mm}$) | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

比較例 1

実施例と同じ主剤と、硬化剤としてトリフェニルメタントリイソシアネート(Bayer社製、デスマジュールR、20%塩化メチレン溶液)を20:1の重量比で混合して使用する。

鋼板に対するポリ塩化ビニルラミネーションの室温接着

実施例1~4の(4)に準じ室温接着を試みたが、接着剤の塗布後50℃で30秒間放置したところ、既に粘着性はなく、接着は不可能であった。

そこで、室温接着に代え、接着剤の塗布後ポリ塩化ビニルフィルムを鋼板に貼合せ、ホットプレス(150℃)を用いて $5 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力下で15秒間圧縮し、その後20℃で1日養生した。接着力を測定したところ、 $4.2 \text{ kg} / 25 \text{ mm}$ の強度が得られた。

特許出願人 サンスター技研株式会社
代 理 人 弁理士 青 山 保 外1名